

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 37 03 120 A 1**

⑤① Int. Cl. 4:
C07 C 125/077
A 61 K 6/08
// C08F 2/48,4/40

②① Aktenzeichen: P 37 03 120.1
②② Anmeldetag: 3. 2. 87
④③ Offenlegungstag: 28. 1. 88

DE 37 03 120 A 1

③⑩ Innere Priorität: ③② ③③ ③①
25.07.86 DE 36 25 204.2

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

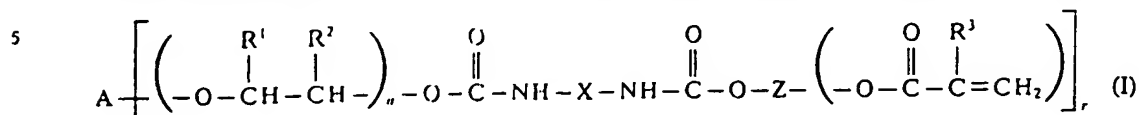
⑦② Erfinder:
Reiners, Jürgen, Dr., 5090 Leverkusen, DE; Podszun,
Wolfgang, Dr.; Winkel, Jens, Dr., 5000 Köln, DE

⑤④ Urethangruppen enthaltende (Meth)-acrylsäurederivate von Tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]decanen

Die neuen Urethangruppen enthaltende (Meth)-acrylsäurederivate von Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanen können durch Umsetzung von Hydroxyalkyl-(Meth)-acrylsäureester mit Diisocyanaten und nachfolgender Umsetzung mit Polyolen hergestellt werden. Die Verbindungen können für Dentalwerkstoffe verwendet werden.

DE 37 03 120 A 1

Patentansprüche

1. Urethangruppen enthaltende (Meth)-acrylsäurederivate von Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanen der Formel (I)

in der

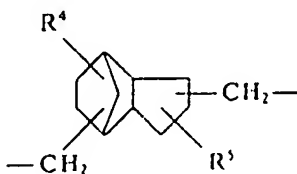
A ein geradkettiger oder verzweigter, gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthaltender, aliphatischer Rest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Rest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, ein araliphatischer Rest mit 7 bis 26 Kohlenstoffatomen oder ein cycloaliphatischer Rest mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen ist,

r für die Anzahl der von A ausgehenden Ketten steht und eine Zahl von 2 bis 6 bedeutet,

R¹ und R² gleich sind und Wasserstoff oder verschieden sind und Wasserstoff und Methyl bedeuten,

n für jede von A ausgehende Kette unabhängig eine Zahl von 0 bis 5 bedeutet,

X für die Gruppe



in der

R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Niederalkoxy, Niederalkyl oder Trifluormethyl bedeuten, steht,

Z einen zweiwertigen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 zusätzliche (Meth)-acrylatreste substituiert sein kann, bedeutet, und

R³ für jede von A ausgehende Kette unabhängig Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

2. Urethangruppen enthaltende (Meth)-acrylsäurederivate von Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanen nach Anspruch 1, worin

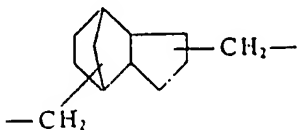
A ein geradkettiger oder verzweigter, gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthaltender, aliphatischer Rest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Rest mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, ein araliphatischer Rest mit 7 bis 26 Kohlenstoffatomen oder ein cycloaliphatischer Rest mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen ist,

r für die Anzahl von A ausgehenden Ketten steht und eine Zahl von 2 bis 6 bedeutet,

R¹ und R² gleich sind und Wasserstoff oder verschieden sind und Wasserstoff und Methyl bedeuten,

n für jede von A ausgehende Kette unabhängig einer Zahl von 0 bis 5 bedeutet,

X die Gruppe



bedeutet,

Z ein zweiwertiger geradkettiger oder verzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoff mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls 1 oder 2 Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 oder 2 (Meth)-acrylatreste substituiert sein kann, bedeutet, und

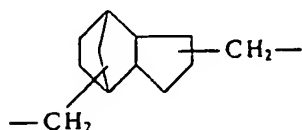
R³ für jede von A ausgehende Kette unabhängig Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

3. Urethangruppen enthaltende (Meth)-acrylsäurederivate von Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanen nach den Ansprüchen 1 und 2, worin

A für den 2,2-Bismethylen-butan-1-yl-Rest, Propan-1,2,3-triyl-Rest, 2,2-Bismethylenpropan-1,3-diyl-Rest oder 3(4),8(9)-Bismethylen-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-Rest steht,

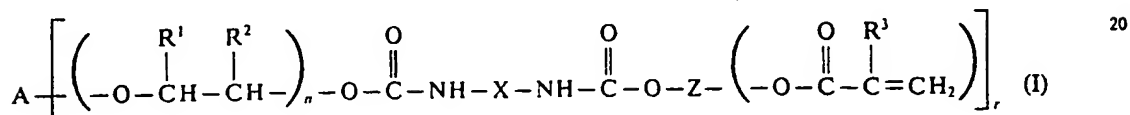
r für die Anzahl der von A ausgehenden Ketten steht und die Zahl 3 oder 4 bedeutet,

R^1 und R^2 gleich sind und Wasserstoff oder verschieden sind und Wasserstoff und Methyl bedeuten,
 n für jede von A ausgehende Kette unabhängig eine Zahl von 0 bis 5 bedeutet,
 X die Gruppe



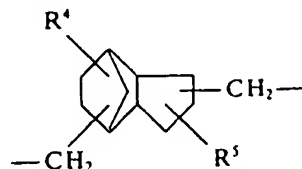
Z bedeutet,
 einen zweiwertigen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls 1 Sauerstoffbrücke enthalten und gegebenenfalls durch 1 (Meth)-acrylatrest substituiert sein kann, bedeutet, und
 R^3 für jede von A ausgehende Kette unabhängig Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

4. Verfahren zur Herstellung von Urethangruppen enthaltenden (Meth)-acrylsäurederivate von Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanen der Formel (I)



in der

A ein geradkettiger oder verzweigter, gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthaltender, aliphatischer Rest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Rest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, ein araliphatischer Rest mit 7 bis 26 Kohlenstoffatomen oder ein cycloaliphatischer Rest mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen ist,
 r für die Anzahl der von A ausgehenden Ketten steht eine Zahl von 2 bis 6 bedeutet,
 R^1 und R^2 gleich sind und Wasserstoff oder verschieden sind und Wasserstoff und Methyl bedeuten,
 n für jede von A ausgehende Kette unabhängig einer Zahl von 0 bis 5 bedeutet,
 X für die Gruppe

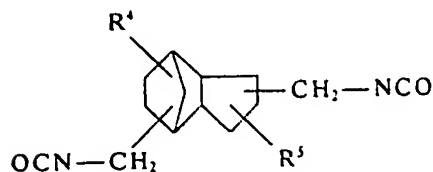


R^4 und R^5 in der
 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Niederalkoxy, Niederalkyl oder Trifluormethyl bedeuten, steht,
 Z einen zweiwertigen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 (Meth)-acrylatreste substituiert sein kann, bedeutet, und
 R^3 für jede von A ausgehende Kette unabhängig Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

dadurch gekennzeichnet, daß man einen Hydroxyalkyl-(Meth)-acrylsäureester der Formel (II)



in der
 Z und R^3 die obengenannte Bedeutung haben,
 mit einem Diisocyanat der Formel (III)



in der

R^4 und R^5 die obengenannte Bedeutung haben,

im Molverhältnis von etwa 1 : 1 bis 1 : 6 in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt und dann das entstandene Iysocyanatourethan nach Entfernen von nicht umgesetzten Diisocyanat mit einem Polyol der Formel (IV)



in der

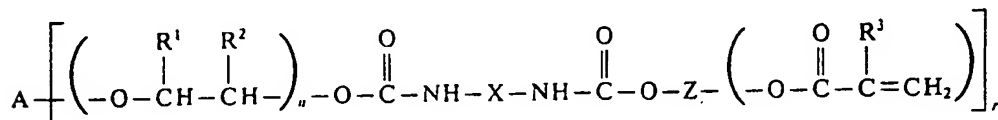
A , R^1 , R^2 , n und r die obengenannte Bedeutung haben,

im Molverhältnis von OH-Gruppen zu NCO-Gruppen von etwa 1 : 1 umgesetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung des (Meth)-acrylsäureesters mit dem Diisocyanat des Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decans im Temperaturbereich von 0 bis 120°C durchführt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung mit dem Polyol im Temperaturbereich von 0 bis 120°C durchführt.

7. Polymerisat aus Urethangruppen enthaltende (Meth)-acrylsäurederivate von Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanen der Formel



in der

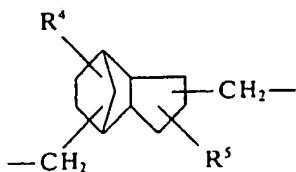
A ein geradkettiger oder verzweigter, gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthaltender, aliphatischer Rest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Rest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, ein araliphatischer Rest mit 7 bis 26 Kohlenstoffatomen oder ein cycloaliphatischer Rest mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen ist,

r für die Anzahl der von A ausgehenden Ketten steht und eine Zahl von 2 bis 6 bedeutet,

R^1 und R^2 gleich sind und Wasserstoff oder verschieden sind und Wasserstoff und Methyl bedeuten,

n für jede von A ausgehende Kette unabhängig eine Zahl von 0 bis 5 bedeutet,

X für die Gruppe



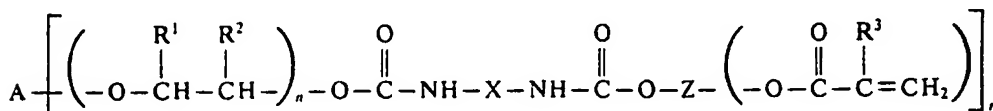
in der

R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Niederalkoxy, Niederalkyl oder Trifluormethyl bedeuten, steht,

Z einen zweiwertigen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 zusätzliche (Meth)-acrylatreste substituiert sein kann, bedeutet,

und
 R^3 für jede von A ausgehende Kette unabhängig Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

8. Verwendung von Urethangruppen enthaltende (Meth)-acrylsäurederivate von Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanen der Formel



in der

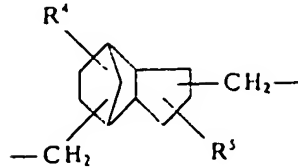
A ein geradkettiger oder verzweigter, gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthaltender, aliphatischer Rest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Rest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, ein araliphatischer Rest mit 7 bis 26 Kohlenstoffatomen oder ein cycloaliphatischer Rest mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen ist,

r für die Anzahl der von A ausgehenden Ketten steht und eine Zahl von 2 bis 6 bedeutet,

R^1 und R^2 gleich sind und Wasserstoff oder verschieden sind und Wasserstoff und Methyl bedeuten,

n für jede von A ausgehende Kette unabhängig eine Zahl von 0 bis 5 bedeutet,

X für eine Gruppe



5

R⁴ und R⁵ in der gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Niederalkoxy, Niederalkyl oder Trifluormethyl bedeuten, steht,

10

Z einen zweiwertigen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 zusätzliche (Meth)-acrylatreste substituiert sein kann, bedeutet,

15

R³ für jede von A ausgehende Kette unabhängig Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

in Dentalwerkstoffen.

9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Urethangruppen enthaltenden (Meth)-acrylsäurederivate in Zahnfüllmassen eingesetzt werden.

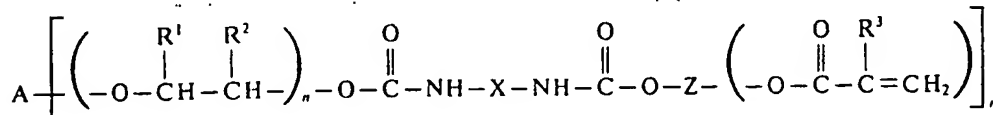
20

10. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Urethangruppen enthaltenden (Meth)-acrylsäurederivate in Beschichtungsmitteln für Zähne eingesetzt werden.

11. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Urethangruppen enthaltenden (Meth)-acrylsäurederivate für die Herstellung von Kunststoffzähnen eingesetzt werden.

25

12. Verwendung von Urethangruppen enthaltenden (Meth)-acrylsäurederivaten der Formel



30

in der

A ein geradkettiger oder verzweigter, gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthaltender, aliphatischer Rest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Rest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, ein araliphatischer Rest mit 7 bis 26 Kohlenstoffatomen oder ein cycloaliphatischer Rest mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen ist,

35

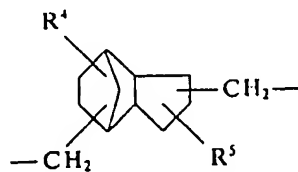
r für die Anzahl der von A ausgehenden Ketten steht und eine Zahl von 2 bis 6 bedeutet,

R¹ und R² gleich sind und Wasserstoff oder verschieden sind und Wasserstoff und Methyl bedeuten,

40

n für jede von A ausgehende Kette unabhängig eine Zahl von 0 bis 5 bedeutet,

X für die Gruppe



45



50

R⁴ und R⁵ in der gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Niederalkoxy, Niederalkyl oder Trifluormethyl bedeuten, steht,

Z einen zweiwertigen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 zusätzliche (Meth)-acrylatreste substituiert sein kann, bedeutet,

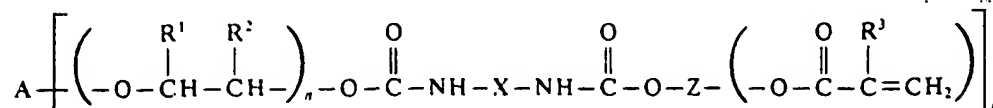
55

R³ für jede von A ausgehende Kette unabhängig Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

zur Herstellung von Dentalwerkstoffen.

60

13. Dentalwerkstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie Urethangruppen enthaltende (Meth)-acrylsäurederivate der Formel



65

in der

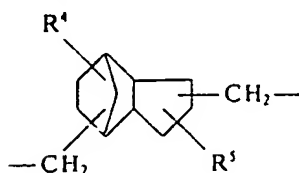
A ein geradkettiger und verzweigter, gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthaltender, aliphatischer Rest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Rest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, ein araliphatischer Rest mit 7 bis 26 Kohlenstoffatomen oder ein cycloaliphatischer Rest mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen ist,

r für die Anzahl der von A ausgehenden Ketten steht und eine Zahl von 2 bis 6 bedeutet,

R^1 und R^2 gleich sind und Wasserstoff oder verschieden sind und Wasserstoff und Methyl bedeuten,

n für jede von A ausgehende Kette unabhängig eine Zahl von 0 bis 5 bedeutet,

X für die Gruppe



in der
 R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Niederalkoxy, Niederalkyl oder Trifluormethyl bedeuten, steht,

Z einen zweiwertigen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 zusätzliche (Meth)-acrylatreste substituiert sein kann, bedeutet, und

R^3 für jede von A ausgehende Kette unabhängig Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

enthalten

14. Dentalwerkstoffe nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben Urethangruppen enthaltenden (Meth)-acrylsäurederivaten von Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanen und Comonomere enthalten.

15. Dentalwerkstoffe nach den Ansprüchen 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben den Urethangruppen enthaltenden (Meth)-acrylsäurederivaten von Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanen und Comonomere, und an sich bekannte Additive und gegebenenfalls Füllstoffe enthalten.

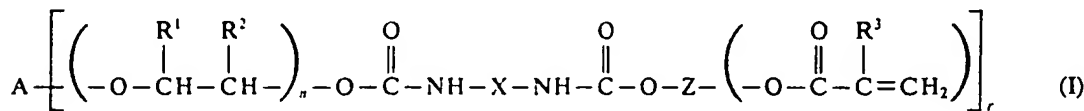
Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Urethangruppen enthaltende (Meth)-acrylsäurederivate von Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanen, ihre Herstellung und ihre Verwendung als monomere Komponenten für Dentalwerkstoffe.

Die Verwendung von polyfunktionellen (Meth)-acrylsäurederivaten als Komponenten für Zahnfüllungsmaterialien ist bekannt. So werden in der EP-A 00 17 936 Acrylsäureester und (Meth)-acrylsäureester von Pentaerythrit beschrieben. Die dort beschriebenen Monomeren ergeben in Kombination mit anorganischen Füllstoffen Dentalwerkstoffe, die einen unerwünschten Polymerisationsschrumpf aufweisen, der zu einer Spaltbildung zwischen Zahn- und Füllungsmaterial führt.

In der US 45 54 336 werden Urethangruppen enthaltende (Meth)-acrylsäurederivate für Adhesive im Dentalbereich beschrieben, bei denen die Urethangruppen durch einen eine (Meth)-acrylatgruppe enthaltenden Rest substituiert sind. Diese Verbindungen zeigen als Komponenten in Dentalmassen unzureichende Eigenschaften, insbesondere eine für die Praxis zu geringe Festigkeit.

Es wurden neue Urethangruppen enthaltende (Meth)-acrylsäurederivate der Formel (I)



in der

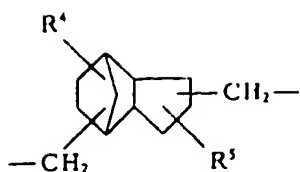
A ein geradkettiger oder verzweigter, gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthaltender, aliphatischer Rest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Rest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, ein araliphatischer Rest mit 7 bis 26 Kohlenstoffatomen oder ein cycloaliphatischer Rest mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen ist,

r für die Anzahl der von A ausgehenden Ketten steht und eine Zahl von 2 bis 6 bedeutet,

R^1 und R^2 gleich sind und Wasserstoff oder verschieden sind und Wasserstoff und Methyl bedeuten,

n für jede von A ausgehende Kette unabhängig eine Zahl von 0 bis 5 bedeutet,

X für die Gruppe



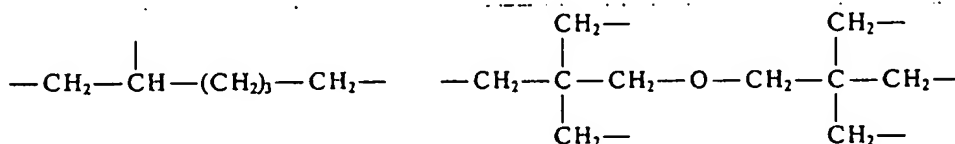
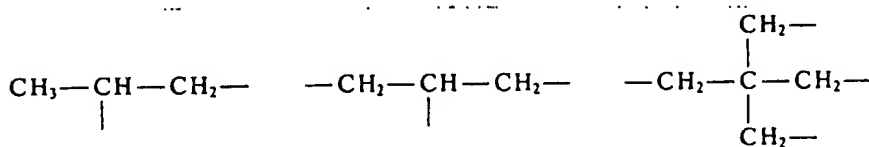
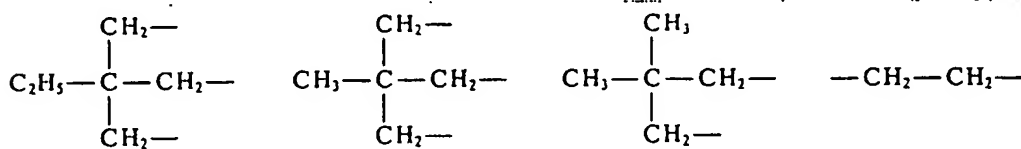
- R^4 und R^5 in der gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Niederalkoxy, Niederalkyl oder Trifluormethyl bedeuten, steht,
- Z einen zweiwertigen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 zusätzliche (Meth)-acrylatreste substituiert sein kann, bedeutet, und
- R^3 für jede aus A ausgehende Kette unabhängig Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

gefunden.

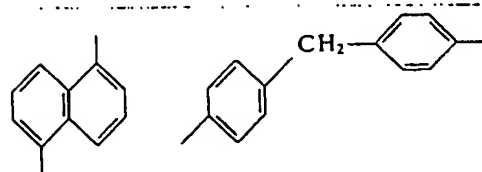
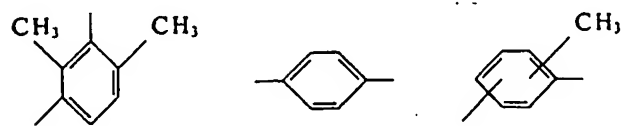
Dentalwerkstoffe, bei denen von den erfindungsgemäßen Urethangruppen enthaltenden (Meth)-acrylsäurederivaten und Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanen ausgegangen wird, zeigen überraschenderweise einen wesentlich geringeren Polymerisationsschrumpf und größere Festigkeit und sind daher für die Anwendung in der Praxis besonders geeignet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können die Substituenten folgende Bedeutung haben:

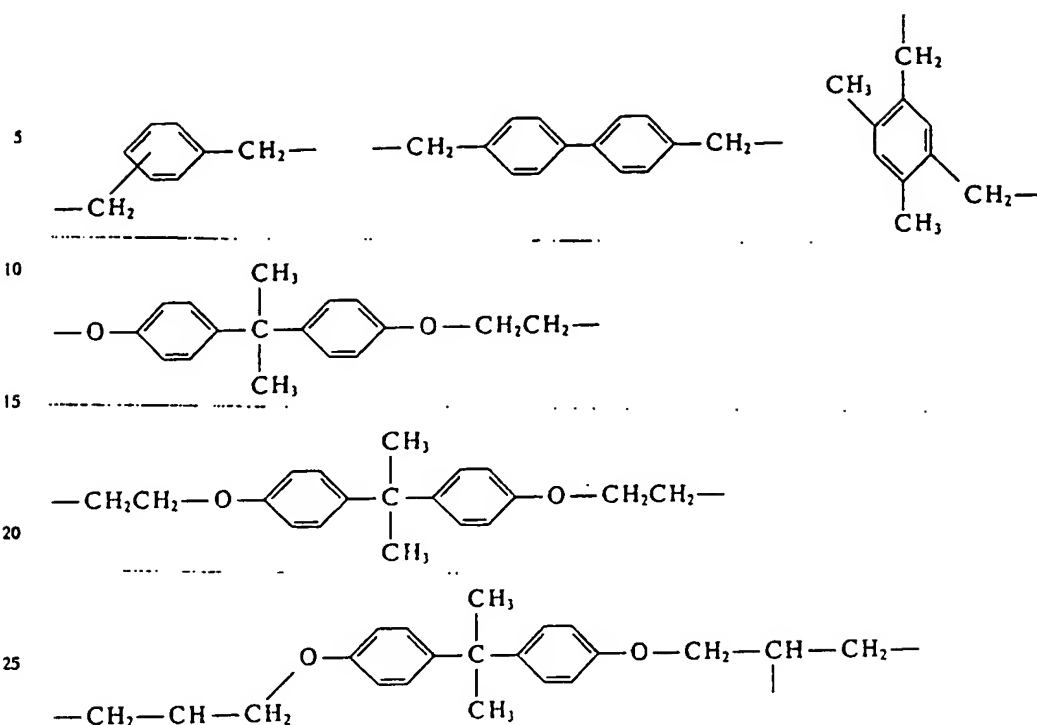
Ein aliphatischer Rest (A) kann ein geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20, bevorzugt 3 bis 12, Kohlenstoffatomen sein. Beispielsweise seien die folgenden aliphatischen Reste genannt:



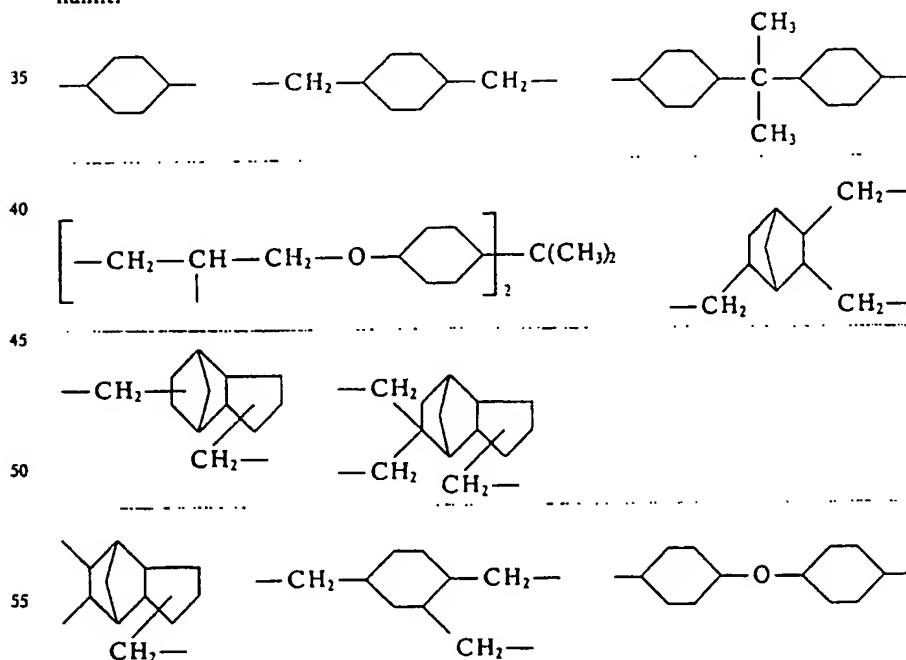
Ein aromatischer Rest (A) kann ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 24, bevorzugt 6 bis 14, Kohlenstoffatomen sein. Beispielsweise seien die folgenden aromatischen Reste genannt:



Ein araliphatischer Rest (A) kann ein Kohlenwasserstoffrest mit einem geradkettigen oder verzweigten aliphatischen und einem aromatischen Teil mit 7 bis 26 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei der aromatische Teil bevorzugt 6 bis 12 und der aliphatische Teil bevorzugt 1 bis 14 Kohlenstoffatome enthält. Beispielsweise seien die folgenden araliphatischen Reste genannt:



30 Ein cycloaliphatischer Rest (A) kann ein cyclischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, sein. Beispielsweise seien die folgenden cycloaliphatischen Reste genannt:



60 Die Reste A können, bevorzugt im aliphatischen oder cycloaliphatischen Teil, 1 oder 2, bevorzugt 1, Sauerstoffatome enthalten, so daß beispielsweise aliphatische bzw. cycloaliphatische Ether vorliegen.

Insbesondere bevorzugt seien die folgende Reste A genannt: Ethylen, Propylen, 2,2-Bismethylen-butan-1-yl, 2,2-Bismethylen-propan-1-yl, 2,2-Bismethylen-propan-1,3-diyl, 1,1'-Oxy-bis-[(2,2-methylen)-propan-1,3-diyl], Propan-1,2,3-triyl, 1,6-Hexamethylen, 1,4-Tetramethylen, 1,4-Phenylen, Xylylen, 1,4-Cyclohexylen, 1,4-Bismethylen-1,4-cyclohexan, 2,2-bis-(1,4-phenylen)propan, 3(4),8(9)-Bismethylen-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan und dessen Isomere, 4(5),9-Bismethylen-3,8-dimethyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan.

65 Insbesondere bevorzugt sind die Reste 2,2-Bismethylen-butan-1-yl, Propan-1,2,3-triyl, 2,2-Bismethylenpropan-1,3-diyl und 3(4),8(9)-Bismethylen-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan.

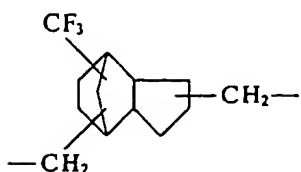
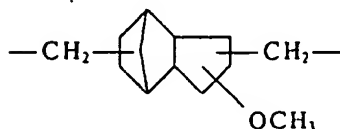
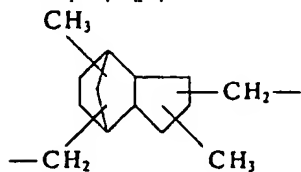
In der Gruppe R⁴ beziehungsweise R⁵ kann Niederalkyl einen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasser-

stoffrest mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen bedeuten. Beispielsweise seien die folgenden Niederalkylreste genannt: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, tert. Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl und Isohexyl. Bevorzugt werden der Methyl- und der Ethylrest.

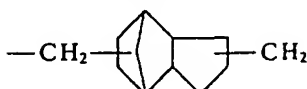
Niederalkoxy kann ein über Sauerstoff gebundener geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen bedeuten. Beispielsweise seien die folgenden Niederalkoxyreste genannt: Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Hexoxy und Isohexoxy. Bevorzugt sind der Methoxy- und der Ethoxyrest.

Halogen kann Fluor, Chlor, Brom oder Iod bedeuten. Bevorzugte Halogene sind Fluor und Chlor.

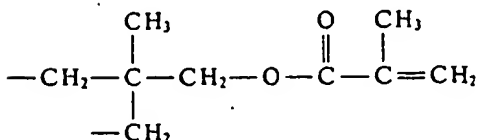
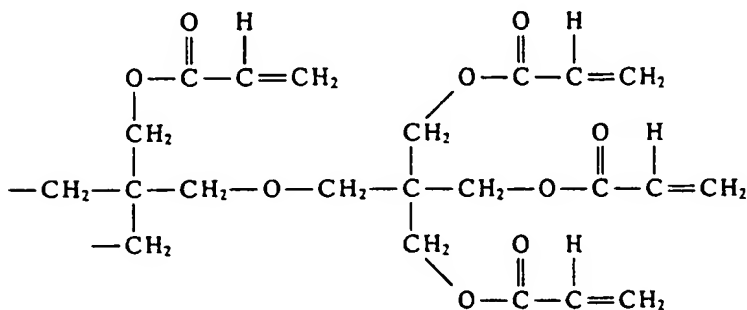
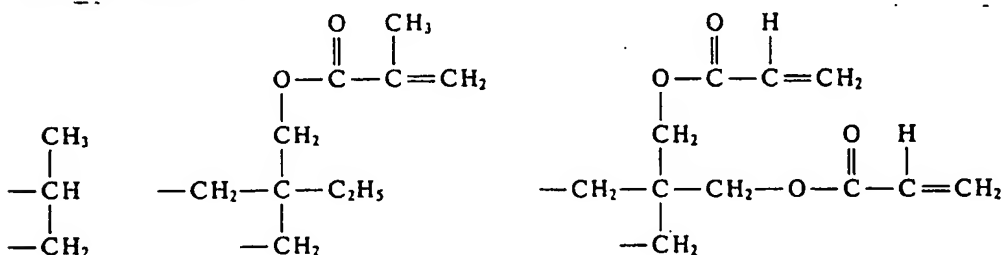
Als Gruppen X werden beispielsweise genannt:

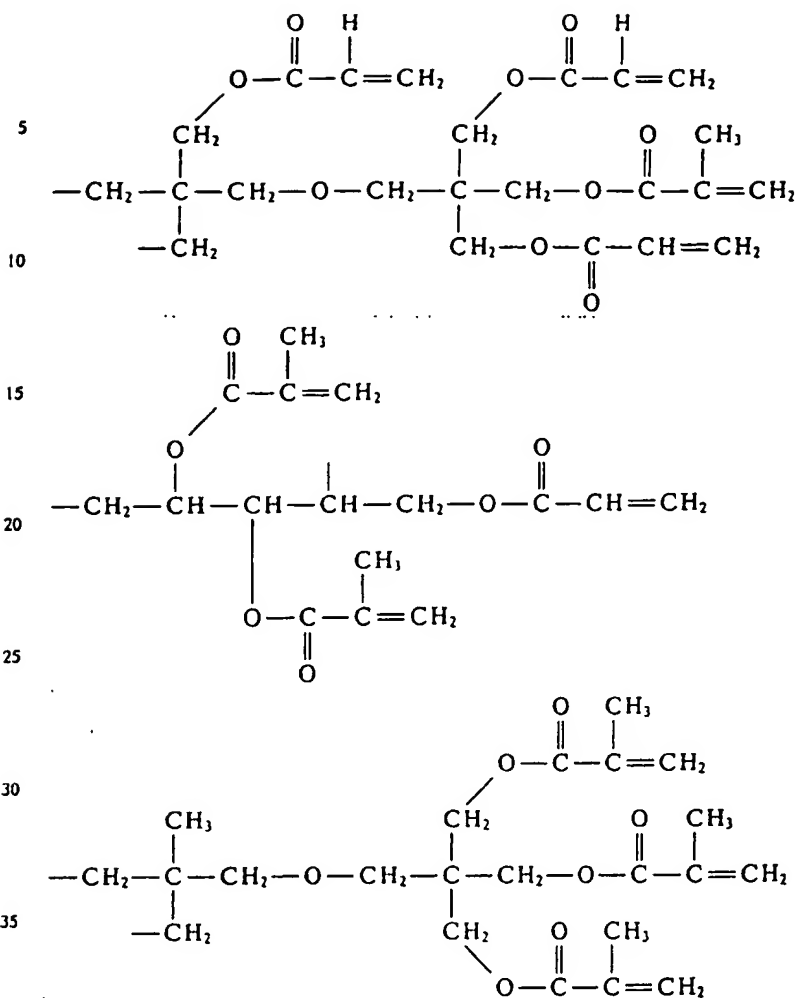


Bevorzugte Gruppe X ist der Rest



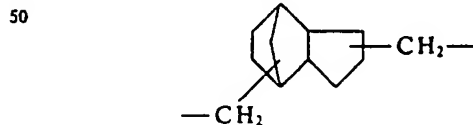
Ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest (Z) kann ein geradkettiger oder verzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoff mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 3 bis 10, Kohlenstoffatomen bedeuten. Der Rest Z kann gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken, bevorzugt 1 bis 2 Sauerstoffbrücken enthalten. Es ist auch möglich, daß der Rest Z durch 1 bis 4, bevorzugt 1 bis 2 (Meth)-acrylatreste substituiert ist. Beispielsweise seien die folgenden Reste genannt:





Bevorzugt werden Urethangruppen enthaltende (Meth)-acrylsäurederivate der Formel (I), bei denen

- 40 A ein geradkettiger oder verzweigter, gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthaltender, aliphatischer Rest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Rest mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, ein araliphatischer Rest mit 7 bis 26 Kohlenstoffatomen oder ein cycloaliphatischer Rest mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen ist,
- 45 r für die Anzahl der von A ausgehenden Ketten steht und eine Zahl von 2 bis 6 bedeutet,
- R^1 und R^2 gleich sind und Wasserstoff oder verschieden sind und Wasserstoff und Methyl bedeuten,
- n für jede von A ausgehende Kette unabhängig einer Zahl von 0 bis 5 bedeutet,
- X die Gruppe

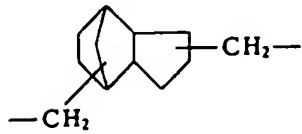


- bedeutet,
- Z ein zweiwertiger geradkettiger oder verzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoff mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls 1 oder 2 Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 oder 2 (Meth)-acrylatreste substituiert sein kann, bedeutet, und
- 60 R^3 für jede von A ausgehende Kette unabhängig Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

Insbesondere bevorzugt werden Urethangruppen enthaltende (Meth)-acrylsäurederivate der Formel (I), bei denen

- 65 A für den 2,2-Bismethylen-butan-1-yl-Rest, Propan-1,2,3-triyl-Rest, 2,2-Bismethylenpropan-1,3-diyl-Rest oder 3(4),8(9)-Bismethylen-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-Rest steht,
- r für die Anzahl der von A ausgehenden Ketten steht und die Zahl 3 oder 4 bedeutet,
- R^1 und R^2 gleich sind und Wasserstoff oder verschieden sind und Wasserstoff und Methyl bedeuten,

n für jede von A ausgehende Kette unabhängig eine Zahl von 0 bis 5 bedeutet,
 X die Gruppe



5

Z bedeutet,
 einen zweiwertigen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls 1 Sauerstoffbrücke enthalten und gegebenenfalls durch 1 (Meth)-acrylatrest substituiert sein kann, bedeutet, und
 R^3 für jede von A ausgehende Kette unabhängig Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

10

Beispielsweise seien die folgenden Urethangruppen enthaltenden (Meth)-acrylsäurederivate von Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanen genannt:

15

20

25

30

35

40

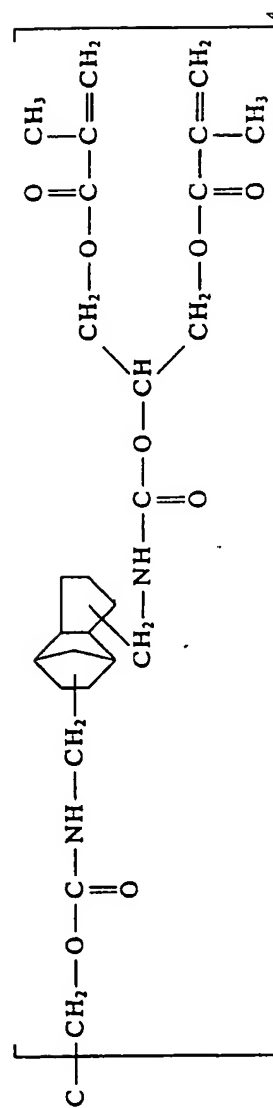
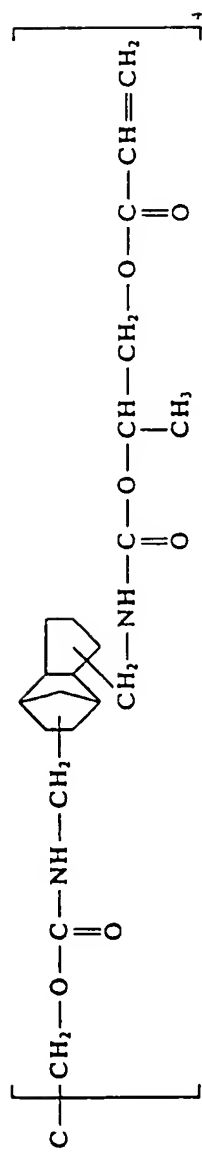
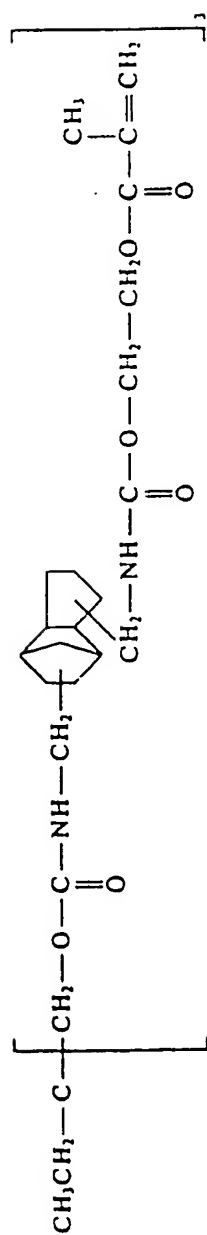
45

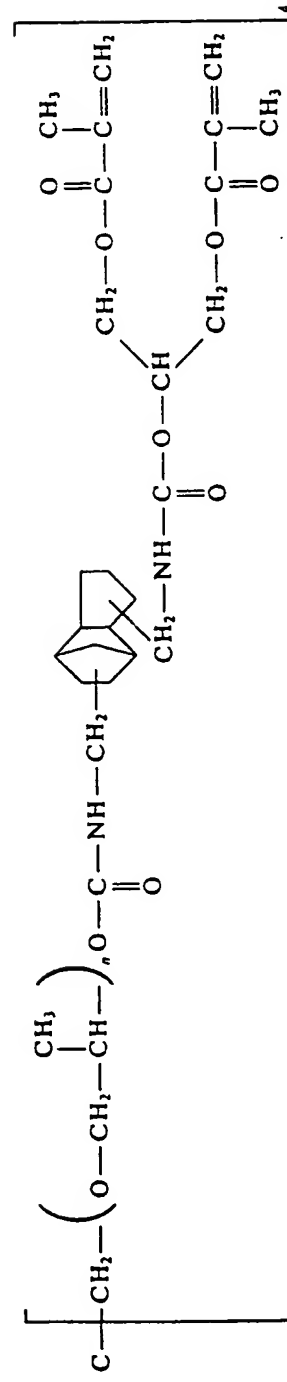
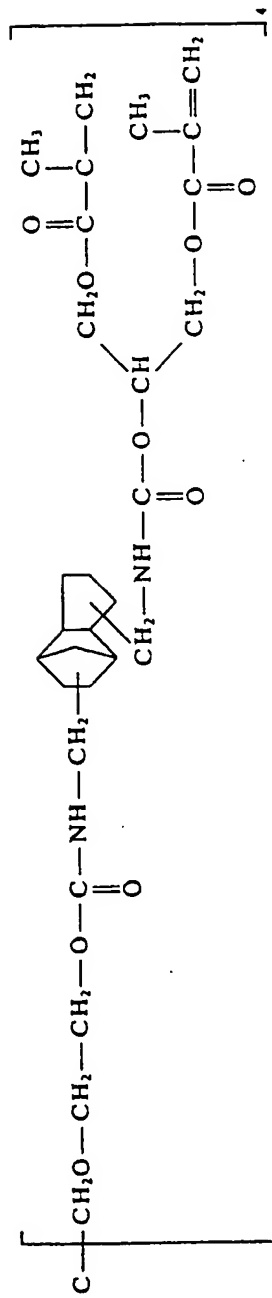
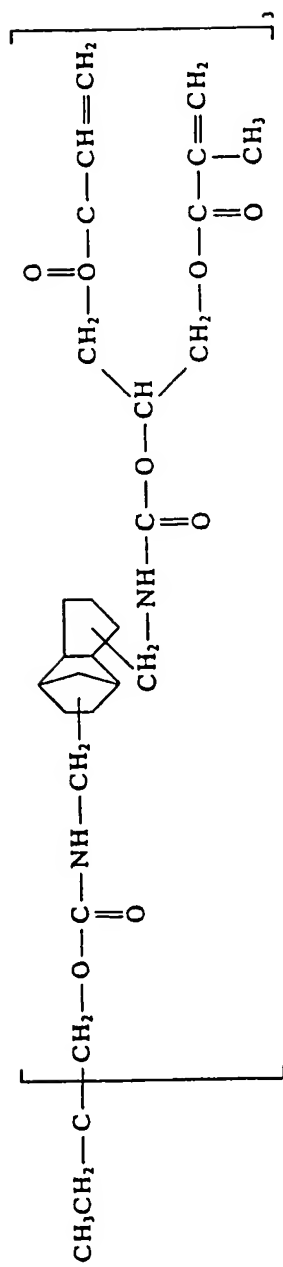
50

55

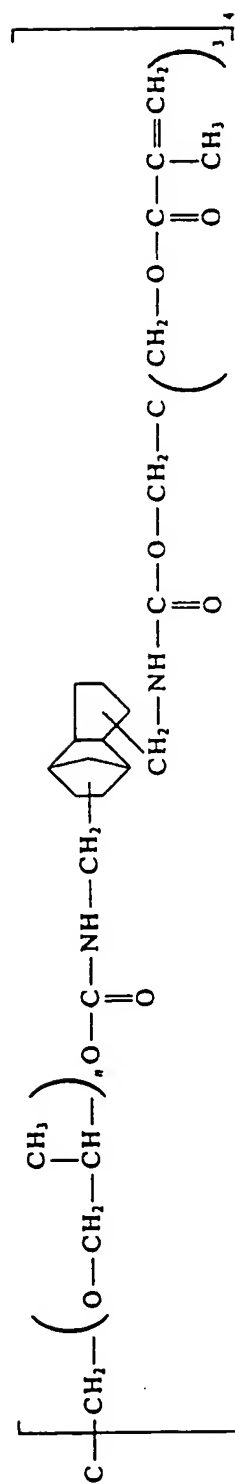
60

65

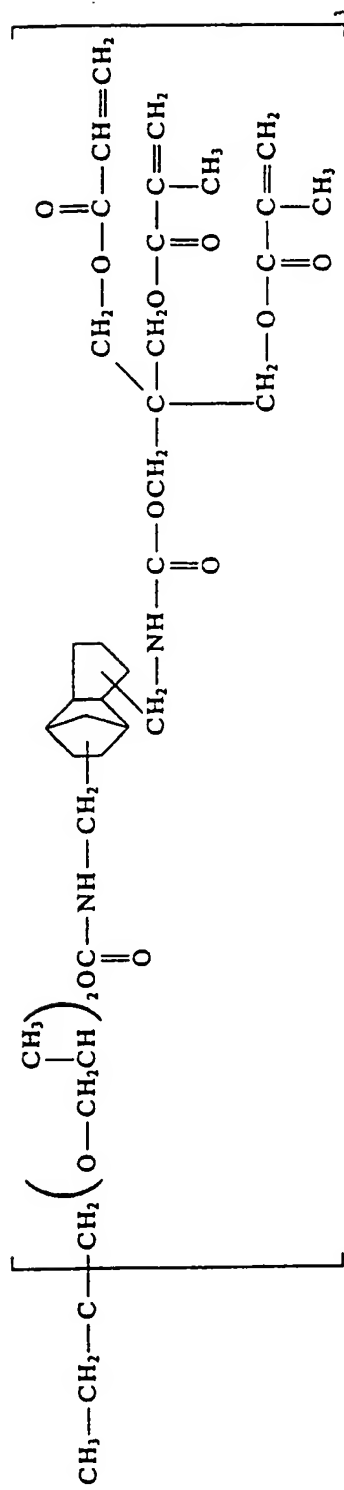
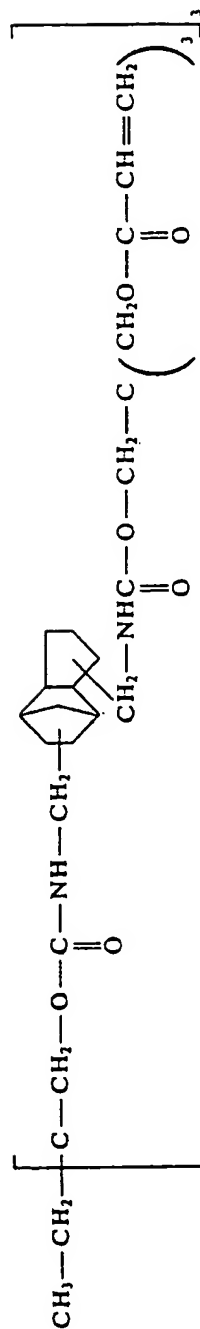


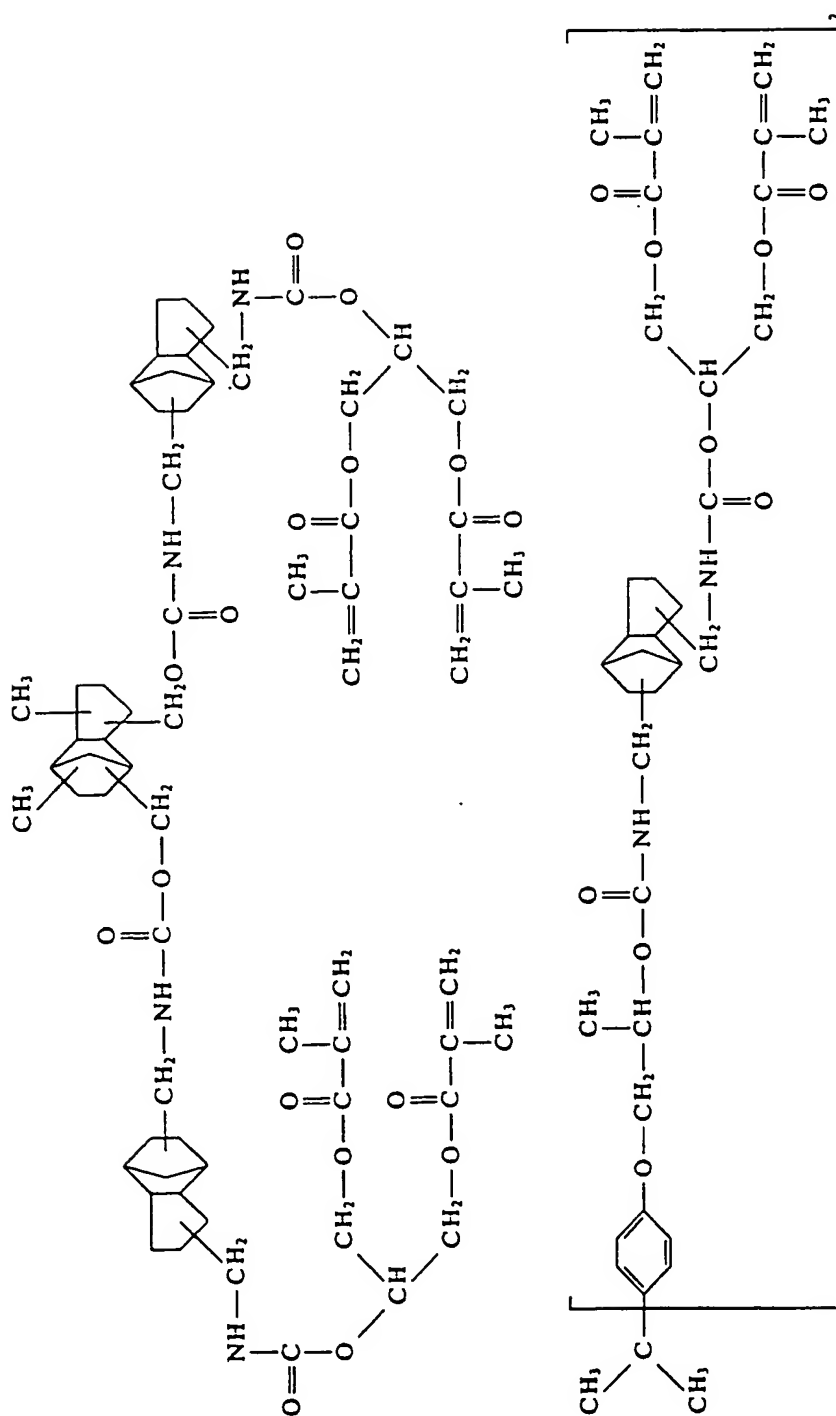


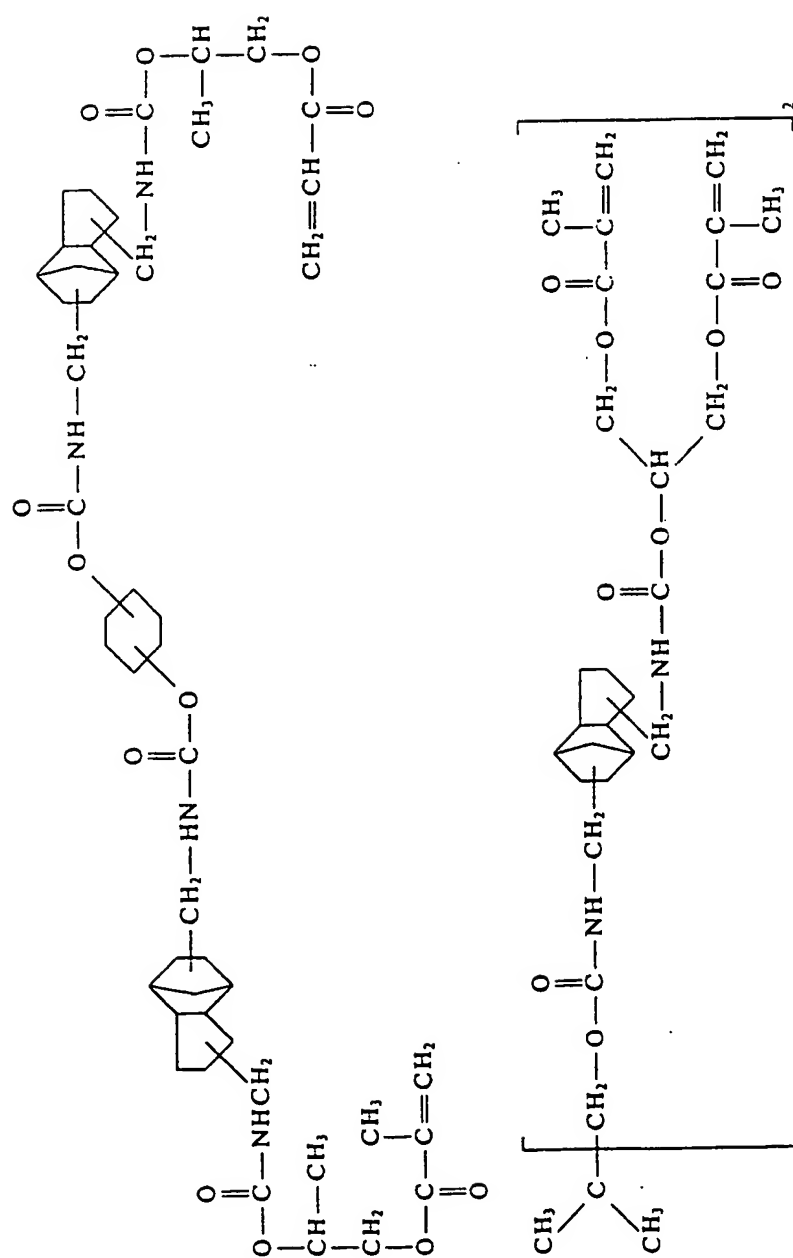
$n = 1,225$ (statist. Mittelwert für 4 Ketten)

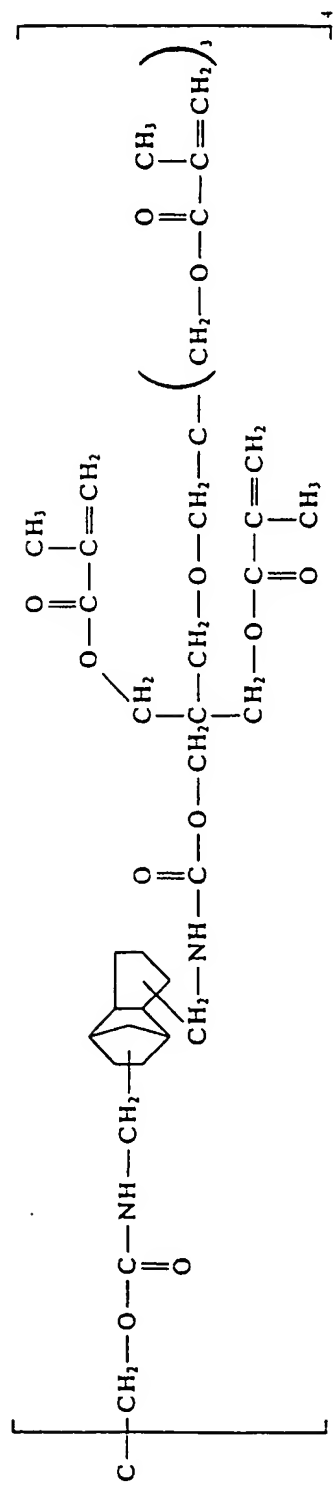
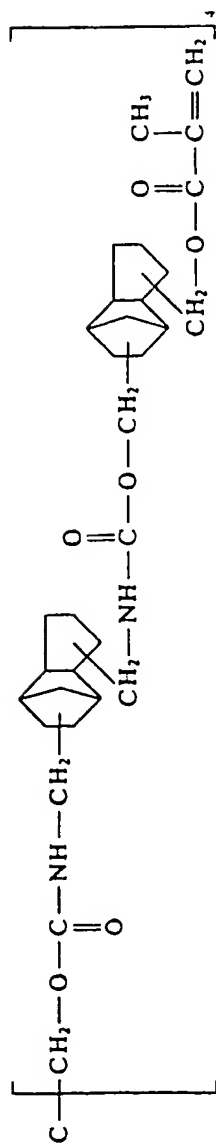


$n = 1,225$ (Mittelwert)

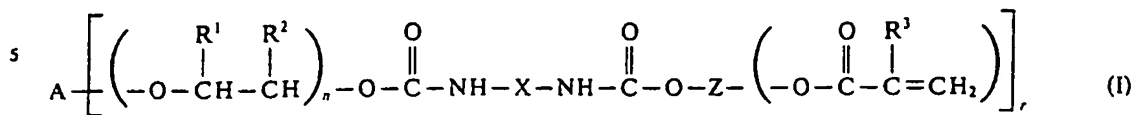








Es wurde auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Urethangruppen enthaltenden (Meth)-acrylsäurederivate von Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanen der Formel (I)



in der

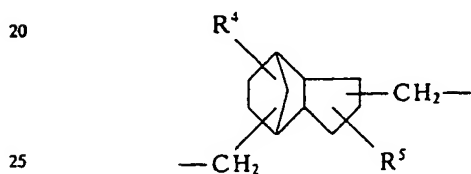
A ein geradkettiger oder verzweigter, gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthaltender, aliphatischer Rest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Rest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, ein araliphatischer Rest mit 7 bis 26 Kohlenstoffatomen oder ein cycloaliphatischer Rest mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen ist,

r für die Anzahl der von A ausgehenden Ketten steht und eine Zahl von 2 bis 6 bedeutet,

R¹ und R² gleich sind und Wasserstoff oder verschieden sind und Wasserstoff und Methyl bedeuten,

n für jede von A ausgehende Kette unabhängig einer Zahl von 0 bis 5 bedeutet,

X für die Gruppe



R⁴ und R⁵ in der gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Niederalkoxy, Niederalkyl oder Trifluormethyl bedeuten

Z steht, einen zweiwertigen geradkettigen und verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 (Meth)-acrylatreste substituiert sein kann, bedeutet, und

R³ für jede von A ausgehende Kette unabhängig Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

dadurch gekennzeichnet, daß man einen Hydroxyalkyl-(Meth)-acrylsäureester der Formel (II)



in der

Z und R³ die obengenannte Bedeutung haben, mit einem Diisocyanat der Formel (III)



in der

R⁴ und R⁵ die obengenannte Bedeutung haben,

im Molverhältnis von etwa 1 : 1 bis 1 : 6 in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt und dann das entstehende Isocyanatourethan nach Entfernen von nicht umgesetztem Diisocyanat mit einem Polyol der Formel (IV)



in der

A, R¹, R², n und r die obengenannte Bedeutung haben,

im Molverhältnis von OH-Gruppen zu NCO-Gruppen von etwa 1 : 1 umgesetzt, gefunden.

(Meth)-acrylsäureester der Formel II sind an sich bekannt und können beispielsweise durch partielle Vereste-

nung der entsprechenden Polyole erhalten werden.

Diisocyanate von Tricyclodecanen der Formel III sind an sich bekannt und können beispielsweise durch Umsetzung der Diamine der Tricyclodecane mit Phosgen hergestellt werden.

Es ist zweckmäßig, das entstandene Isocyanatourethan zu reinigen, wenn das Diisocyanat III im Überschuß, bezogen auf den Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureester II eingesetzt wurde. Die Reinigung des Adduktes von II und III erfolgt bevorzugt durch Extraktion mit aliphatischen Lösungsmitteln mit Siedepunkten unter 120°C bei Normaldruck, z. B. mit Pentan, n-Hexan, Isopentan.

Polyole der Formel IV sind an sich bekannt (DE-A 29 31 925) bzw. handelsüblich und können beispielsweise durch Oxyalkylierung der bekannten Polyole der Formel A(OH)_n, z. B. 2,2-Bishydroxymethylbutan, 2,2-Bishydroxymethyl-propan-1,3-diol, 3(4),8(9)-Bishydroxymethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan usw. hergestellt werden. Durch die Herstellung bedingt, können die Polyole IV auch als Produkt mit variablem Oxyalkylierungsgrad vorliegen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden im allgemeinen inerte Lösungsmittel verwendet. Beispielsweise seien Aceton, Chloroform, Tetrahydrofuran, Dioxan, Methylenchlorid, Toluol, Acetonitril genannt. Besonders bevorzugt sind Chloroform, Toluol, Acetonitril und Aceton.

Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Ausschluß von Wasser durchgeführt. Besonders bevorzugt wird eine maximale Menge an Wasser unter 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktanden.

Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren sind im allgemeinen Metallsalze höherer Fettsäuren. Bevorzugte Katalysatoren können beispielsweise Dibutylzinnlaurat, Dibutylzinnmethoxid und Zinn-(II)-octoat sein. Als Katalysatoren können aber auch Verbindungen mit tertiären Aminogruppen, wie Triethylamin, Pyridin, 2-Methylpyridin, N,N-Dimethylpiperazin und N,N-Dimethyl-benzylamin verwendet werden. Es ist auch möglich, Titanverbindungen wie Tetrabutyl-titanat einzusetzen.

Im allgemeinen wird der Katalysator in einer Menge von 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktanden eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Polymerisationsinhibitors durchgeführt werden. Polymerisationsinhibitoren sind an sich bekannt (Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie Weinheim, Band 8, Seiten 19—45). Beispielsweise seien 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, Hydrochinon, Hydrochinon-monomethylether genannt.

Es ist auch möglich, als Polymerisationsinhibitor Sauerstoff, z. B. Luftsauerstoff, zu verwenden, der in das Reaktionsgemisch eingeleitet wird.

Im allgemeinen wird der Polymerisationsinhibitor in einer Menge von 0,01 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 0,2 Gew.-%, eingesetzt.

Die erste Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im allgemeinen im Temperaturbereich von 0 bis 120°C, vorzugsweise von 30 bis 70°C, durchgeführt. Die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im allgemeinen im Temperaturbereich von 0 bis 120°C, vorzugsweise von 30 bis 70°C, durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt. Es ist aber auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren bei Unter- oder Überdruck (beispielsweise im Druckbereich von 0,1 bis 10 bar) durchzuführen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

Der (Meth)acrylsäureester der Formel (II) und gegebenenfalls der Polymerisationsinhibitor werden im inerten Lösungsmittel gelöst und unter Rühren zu dem gegebenenfalls gelösten Diisocyanat (III) zugetropft. Der Katalysator wird dabei einem der beiden Reaktanden zugesetzt. Die Reaktanden werden im Molverhältnis von etwa 1 : 1 bis 1 : 6 zur Umsetzung gebracht und bis zum vollständigen Umsatz der OH-Gruppen bzw. zum entsprechenden Umsatz der Isocyanatgruppen geführt. Die Umsetzung der Isocyanatgruppen kann in bekannter Weise durch IR-Spektroskopie und/oder durch Titration kontrolliert werden.

Ein Überschuß Diisocyanat kann anschließend mit n-Hexan, n-Pentan oder anderen aliphatischen Lösungsmitteln mit einem Siedepunkt unter 120°C (bei Normaldruck) extrahiert werden.

In der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das in der ersten Stufe erhaltene Isocyanatourethan gegebenenfalls nach Extraktion eventuell vorhandenen überschüssigen Diisocyanats mit einem Polyol der Formel IV umgesetzt, so daß die Anzahl der Hydroxyläquivalente des Polyols etwa der Anzahl der noch vorhandenen NCO-Äquivalente entspricht.

Bevorzugt werden

$$\frac{0,9}{r} \text{ bis } \frac{1,1}{r} \text{ Mol}$$

der Polyols IV, bezogen auf 1 Mol Hydroxyalkyl(meth)acrylat II, eingesetzt, *r* hat hierbei die oben angegebene Bedeutung einer Zahl von 2 bis 6.

Die Reaktion wird im allgemeinen bis zum vollständigen Umsatz geführt, so daß weder freies Isocyanat noch Polyol in der Umsetzung verbleiben. Nach beendeter Umsetzung wird das Reaktionsprodukt durch Entfernen des Lösungsmittels isoliert. Eine vorherige Filtration oder Reinigung mit Hilfe von Adsorbentien, bzw. Aktivkohle, Bleicherde, Kieselgel oder Aluminiumoxid ist möglich.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren entsteht in der Regel ein Gemisch von Urethangruppen enthaltenden (Meth)acrylsäurederivaten, die an Adsorbentien aufgetrennt werden können.

Es ist auch möglich, die erste und die zweite Stufe des obengenannten Verfahrens in ihrer Reihenfolge zu vertauschen. In diesem Fall werden in der ersten Stufe Diisocyanat III und Polyol IV im Molverhältnis NCO : OH = 2 bis 10, vorzugsweise im Molverhältnis NCO : OH = 2,0 bis 4, bis zur Umsetzung aller Hydroxylgruppen in Urethangruppen zur Reaktion gebracht.

Anschließend wird ein eventuell vorhandener Überschuß an Diisocyanat (sofern dieses im Überschuß eingesetzt wurde) in der oben beschriebenen Weise mit den genannten Lösungsmitteln extrahiert. Die verbleibenden NCO-Gruppen werden dann in der zweiten Stufe mit einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat II zum erfindungsgemäßen (Meth)-acrylsäureester umgesetzt, wobei eine stöchiometrische Äquivalenz von NCO- und OH-Gruppen besteht.

Für den erfindungsgemäßen Einsatz der neuen Urethan(meth)acrylate auf dem Dentalgebiet ist eine Auftrennung der erhaltenen Reaktionsgemische nicht erforderlich. Die Gemische selbst können in vorteilhafter Weise als Komponente von Dentalwerkstoffen, beispielsweise Zahnfüllungsmaterialien, verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Urethan(meth)acrylate von Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanen können als Monomere für Dentalwerkstoffe verwendet werden. Als Dentalwerkstoffe seien beispielsweise Füllungsmaterialien für Zähne, Beschichtungsmittel für Zähne und Komponenten für die Herstellung von Zahnersatz, bevorzugt Kunststoffzähne, genannt. Je nach Anwendungsgebiet können Dentalwerkstoffe weitere Additive enthalten.

Für die Anwendung als Monomere für polymerisierbare Zahnfüllmassen oder Beschichtungsmittel im Dentalbereich können die erfindungsgemäßen (Meth)-acrylsäurederivate mit an sich bekannten Monomeren gemischt werden, um beispielsweise die Viskosität dem Verwendungszweck anzupassen. Hierbei werden Viskositäten im Bereich von 60 bis 10 000 mPas bevorzugt. Dieses ist dadurch erreichbar; daß man den erfindungsgemäßen Monomeren gegebenenfalls ein Comonomer niedriger Viskosität als Reaktivverdünner bzw. Lösungsmittel mischt. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden in der Mischung mit Comonomeren mit einem Anteil von ca. 30 bis ca. 90 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 80 Gew.-%, eingesetzt. Es ist ebenfalls bevorzugt, Mischungen verschiedener erfindungsgemäßer (Meth)-acrylsäure einzusetzen.

Es ist auch möglich, Monomermischungen einzusetzen, die mehrere Comonomere enthalten, um die gewünschte Viskosität zu erreichen.

Beispielsweise seien die folgenden Comonomeren genannt: Glycerindi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Diethylenglykol dimethacrylat, 2,2-Bis-[p-(2'-hydroxy-3'-methacryloyloxypropoxy)-phenyl]-propan, 2,2-Bis-[p-(2'-methacryloyloxyethoxy)-phenyl]-propan, Trimethylol-propan-tri-(meth)-acrylat, Bis-(meth)-acryloyloxyethoxymethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (DE-A 29 31 925 und DE-A 29 31 926).

Insbesondere bevorzugt werden Comonomere, die bei 13 mbar einen Siedepunkt über 100°C besitzen.

Die erfindungsgemäßen polyfunktionellen (Meth)-acrylsäureester können gegebenenfalls in Mischung mit den genannten Comonomeren mit an sich bekannten Methoden zu vernetzten Polymerisaten aushärten (Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 212, 359-371 (1983)). Für die sogenannte Redoxpolymerisation ist ein System aus einer peroxidischen Verbindung und einem Reduktionsmittel, beispielsweise auf Basis tertiärer aromatischer Amine, geeignet. Beispiele für Peroxide sind: Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid und Di-4-chlorbenzoyl-peroxid.

Als tertiäre aromatische Amine seien beispielsweise N,N-Dimethyl-p-toluidin, Bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin, Bis-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylanilin und N-Methyl-N-(2-methylcarbamoyloxypropyl)-3,5-dimethylanilin genannt. Die Konzentration des Peroxids bzw. des Amins werden vorteilhaft so gewählt, daß sie 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monomermischung betragen. Die peroxid- bzw. aminhaltige Monomermischung werden bis zur Anwendung getrennt gelagert.

Die erfindungsgemäßen Monomeren können auch durch Bestrahlung mit UV-Licht oder sichtbarem Licht (beispielsweise im Wellenlängenbereich von 230 bis 650 nm) zur Polymerisation gebracht werden. Als Initiatoren für die photoinitierte Polymerisation eignen sich beispielsweise Benzol, Benzoldimethylketal, Benzoinmonoalkylether, Benzophenon, p-Methoxybenzophenon, Fluorenon, Thioxanthon, Phenanthrenchinon und 2,3-Bornandion (Campherchinon), gegebenenfalls in Gegenwart von synergistisch wirkenden Aktivatoren, wie N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Triethanolamin, 4-N,N-Dimethylaminobenzolsulfonsäure-diallylamid. Die Durchführung der Photopolymerisation ist beispielsweise in der DE-A 31 35 115 beschrieben.

Neben den oben beschriebenen Initiatoren können den erfindungsgemäßen (Meth)-acrylsäurederivaten an sich für diesen Einsatzzweck bekannte Lichtschutzmittel und Stabilisatoren zugestzt werden.

Lichtschutzmittel sind beispielsweise in (Gächter, Müller, Taschenbuch der Kunststoff-Additive, 2. Ausgabe, Carl Hanser Verlag) beschrieben. Beispielsweise seien die folgenden Lichtschutzmittel genannt: Cyasorb UV9[®], Tinuvin P[®], Tinuvin 770[®], Tinuvin 622[®], Tinuvin 765[®].

Stabilisatoren sind beispielsweise in (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 8) beschrieben. Beispielsweise seien die folgenden Stabilisatoren genannt: 2,6-Di-tert-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methyl-phenol, 1,1'-Methylen-bis(naphthol-2) u. a.

Die Lichtschutzmittel und die Stabilisatoren können jeweils in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Monomermischung, eingesetzt werden.

Die Monomermischungen können ohne Zusatz von Füllstoffen als Beschichtungsmittel (Zahnlacke) eingesetzt werden.

Bei der Verwendung als Zahnfüllmassen setzt man den erhaltenen Monomermischungen im allgemeinen Füllstoffe zu. Um einen hohen Füllgrad erreichen zu können, sind Monomermischungen, die eine Viskosität im Bereich von 60 bis 10 000 mPas besitzen, besonders vorteilhaft.

Vorzugsweise mischt man den erfindungsgemäßen (Meth)-acrylsäurederivaten anorganische Füllstoffe zu. Beispielsweise seien Bergkristall, Kristoballit, Quarzglas, hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Glaskeramiken, beispielsweise Lathan und Zirkon enthaltende Glaskeramiken (DE-A 23 47 591) genannt. Die anorganischen Füllstoffe werden zur Verbesserung des Verbunds zur Polymermatrix des Polymethacrylats, vorzugsweise mit einem Haftvermittler vorbehandelt. Die Haftvermittlung kann beispielsweise durch eine Behandlung mit Organosiliciumverbindungen erreicht werden (Progress in Organic Coatings 11, 297-308 (1983)). Bevorzugt wird 3-Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan eingesetzt. Die Füllstoffe für die erfindungsgemäßen Zahnfüllmassen weisen im allgemeinen einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 100 µm, vorzugsweise von 0,03 bis

50 µm, besonders bevorzugt von 0,03 bis 5 µm auf. Es kann vorteilhaft sein, mehrere Füllstoffe nebeneinander einzusetzen, die einen voneinander verschiedenen Teilchendurchmesser und/oder einen unterschiedlichen Silan-gehalt besitzen.

Der Füllstoffanteil in der Zahnfüllmasse beträgt im allgemeinen 5 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-%.

Für die Herstellung der Zahnfüllmassen werden die Komponenten unter Verwendung handelsüblicher Knetmaschinen vermischt.

Der Anteil der erfindungsgemäßen Urethan(meth)acrylate in den Zahnfüllmassen beträgt im allgemeinen 5 bis 70 Gew.-% bezogen auf die Füllmasse.

Die erfindungsgemäßen Urethan-(Meth)-Acrylsäuren-Derivate von Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanen können auch als Komponenten bei der Herstellung von Zahnersatz eingesetzt werden.

Dabei werden die erfindungsgemäßen Monomeren mit den üblicherweise verwendeten, an sich bekannten Bestandteilen kombiniert. Vorzugsweise werden die Monomeren im Gemisch mit Alkylmethacrylaten, wie Methylmethacrylat eingesetzt. Es können auch zusätzlich an sich bekannte Polymerisate zugesetzt werden. Zur Einstellung der Zahnfarbe können bekannte anorganische und organische Farbpigmente und Trübungsmittel zugesetzt werden. Auch die Anwendung von Stabilisatoren und Lichtschutzmitteln ist möglich.

Die Kunststoffzähne werden durch radikalische Polymerisation der Dentalmassen unter Formgebung hergestellt.

Die Verarbeitung ist sowohl durch Injektionsverfahren als auch durch Prägeverfahren möglich und erfolgt im allgemeinen nach den üblichen Herstellungsmethoden für Zähne auf Basis von Poly(methylmethacrylat), z. B. durch thermische Polymerisation unter Verwendung von an sich bekannten Polymerisationsinitiatoren, beispielsweise auf Basis von Peroxiden und Azoverbindungen, wie Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, Cyclohexylpercarbonat, Azobisisobuttersäurenitril. Gut geeignet sind auch Mischungen von Polymerisationsinitiatoren mit unterschiedlichen Zerfallstemperaturen.

Die aus den erfindungsgemäßen (Meth)Acrylsäureestern hergestellten Dentalwerkstoffe zeichnen sich durch hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber mechanischer Beanspruchung und eine hohe Abrasionsbeständigkeit aus.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

Reaktion des (1 : 1)-Addukts aus Glyceridinmethacrylat und Bis-isocyanatomethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan mit Pentaerythrit.

22,8 g handelsübliches Glycerindimethacrylat, 0,1 g Dibutylzinndilaurat und 20 mg 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (Jonol) werden in 30 ml getrocknetem Methylenchlorid gelöst und zu 24,6 g Bis-isocyanatomethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan bei 40 bis 45°C zugetropft. Es wird bei dieser Temperatur gerührt, bis die Hälfte der NCO-Gruppen umgesetzt ist. Die Bestimmung der NCO-Gruppen erfolgt in bekannter Weise durch Umsetzung mit Dibutylamin und Rücktitration des überschüssigen Dibutylamins mit Salzsäure. Bei dem gewünschten Umsatz werden weitere 30 ml Methylenchlorid und 3,4 g Pentaerythrit zugegeben. Die Mischung wird (etwa 48 h) bei 40 bis 45°C gerührt, bis im IR-Spektrum kein Isocyanat mehr feststellbar ist. Das Reaktionsprodukt wird über Aktivkohle oder Kieselgel filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Es wird ein weißer Feststoff erhalten. Schmelzpunkt 70 bis 75°C.

80 MHz-¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) [ppm]:

0,8–2,5	Protonen des Tricyclodecansystems	56 H	45
1,94	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_2)=$	24 H	50
3,0	$-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$	16 H	
4,0–4,4	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}$ und $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}$	24 H	55
4,8–5,0	NH	8 H	60
5,1–5,4	$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}$	4 H	
5,5–5,65 und 6,05–6,25	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$	16 H	65

Beispiel 2

Reaktion des (1 : 1)-Addukts aus Glycerindimethacrylat und Bis-isocyanatomethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan mit Trimethylolpropan.

22,8 g Glycerindimethacrylat, 20 mg Ionol und 0,1 g Dibutylzinndilaurat werden in 30 ml getrocknetem Chloroform gelöst und zu 24,6 g Bis-isocyanatomethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan bei 40 bis 50°C zugetropft. Es wird bei 40 bis 50°C gerührt, bis die Hälfte der NCO-Gruppen reagiert hat (ca. 3 Stunden). Dann werden 4,46 g Trimethylolpropan in 30 ml Chloroform zugegeben.

Man hält bis zum vollständigen Umsatz der NCO-Gruppen (IR-spektroskopische Kontrolle) eine Reaktionstemperatur von 40 bis 50°C aufrecht. Nach beendeter Reaktion wird gegebenenfalls über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgetragen. Das Produkt ist ein farbloser Feststoff.

¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃/TMS [ppm]:

15	0,7–2,6	Protonen des Tricyclodecan-Gerüsts und $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-$	47 H
20	1,94	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$	18 H
25	3,0	$-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$	12 H
30	3,9–4,1 und 4,2–4,45	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$	18 H
	4,8–5,1	NH	6 H
35	5,15–5,45	$\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{O}-)_2$	3 H
40	5,5–5,65 und 6,05–6,2	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$	12 H

Beispiel 3

Reaktion des (1 : 1)-Addukts aus Glycerindimethacrylat und Bis-isocyanatomethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan mit Bis-hydroxymethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (TCD-DM).

22,8 g Glycerindimethacrylat, 23 mg Ionol und 0,1 g Dibutylzinndilaurat werden in 30 ml getrocknetem Methylenchlorid gelöst und bei 40 bis 45°C in 24,6 g Bis-isocyanatomethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan eingetropft. Nach Umsetzung der Hälfte der Isocyanatgruppen werden 9,8 g TCD-DM in 30 ml Methylenchlorid zugegeben. Nach etwa 24 Stunden bei 40 bis 45°C sind alle NCO-Gruppen umgesetzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird als farbiger Feststoff isoliert. Schmelzpunkt: 65 bis 70°C Molmasse (osmotrisch: 1,104 (ber. 1,144).

Beispiel 4

Reaktion des (1 : 1)-Addukts aus 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Bis-isocyanatomethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan mit Trimethylolpropan.

26 g entwässertes HEMA wird in 53 g Chloroform gelöst und nach Zugabe von 34 mg Ionol bei 45°C in 49,2 g Bis-isocyanatomethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan eingetropft. Nach etwa 24 Stunden ist die Hälfte der NCO-Gruppen umgesetzt. Dann werden 8,9 g Trimethylolpropan und 0,1 g Zinnoctoat zugegeben und bei 45°C weitere 24 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Kieselgel filtriert und wird nach Zugabe von 80 g Triethylen-glykoldimethacrylat (TEGDMA) vom Lösungsmittel bis zur Gewichtskonstanz befreit. Das Produkt besitzt bei 25°C eine Viskosität von etwa 1 000 mPa · s.

Beispiel 5

Reaktion des (1 : 1)-Addukts aus Glycerindimethacrylat und Bis-isocyanatomethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan mit propoxyliertem Pentaerythrit.

34,2 g Glycerindimethacrylat, 34 mg Ionol und 0,1 g Zinnocatoat werden in 51 g Chloroform gelöst und bei 50°C in 36,9 g Bis-isocyanatomethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan eingetropft. Nach Umsatz der Hälfte der NCO-Gruppen werden 15,8 g des Addukts von 1 Mol Pentaerythrit und 4,9 Mol Propylenoxid (OH-Zahl = 534 mg KOH/g) zugegeben. Nach etwa 18 Stunden bei 50°C ist das Isocyanat vollständig umgesetzt. Man gibt 50 g TEGDMA zu und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz.

Beispiel 6

44,7 g Pentaerythrittriacylat und 35 mg Ionol werden in 91 g Chloroform gelöst und bei 50°C in 36,9 g Bis-isocyanatomethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan und 50 mg Zinn(II)ocatoat eingetropft. Wenn die Hälfte der NCO-Gruppen umgesetzt ist, werden 6,7 g Trimethylolpropan in 50 ml Chloroform zugegeben und bis zum vollständigen Umsatz der NCO-Gruppen bei 50°C gerührt. Dann wird mit A-Kohle verrührt. Das Filtrat wird nach Zusatz von 97,6 g TEGDMA im Vakuum zur Gewichtskonstanz eingeengt.

Anwendungsbeispiele

Beispiel 7

Herstellung von Sealer-Lösungen

a) Lichthärtender Zahnlack (Sealer)

In einer Mischung aus 45 Gew.-Teilen Triethylenglycoldimethacrylat und 55 Gew.-Teilen Monomer aus 1) werden 0,5% N,N-Diallyl-p-dimethylaminobenzolsulfonsäureamid, 0,2% Campherchinon und 0,125% Benzildimethylketal gelöst.

Beim Bestrahlen mit einer handelsüblichen Dentallampe (Translux, Fa. Kulzer) härtet die Flüssigkeit zu einem festen Kunststoff aus. Diese gehärtete Sealerlösung besitzt nach DIN 13 922 eine Biegefestigkeit von 95 N/mm² und einen E-Modul von 2100 N/mm².

Die entsprechend hergestellte Sealerlösung aus 59,9 Gew.-Teilen Monomer aus Beispiel 3) und 40,1 Gew.-Teilen Triethylenglycoldimethacrylat besitzt eine Biegefestigkeit von 105 N/mm² und einen E-Modul von 2460 N/mm².

b) Redoxhärtendes System

Katalysatorlösung

In einer Mischung aus 45 Gew.-Teilen Triethylenglycoldimethacrylat und 55 Gew.-Teilen Monomer aus 1) werden 2% Benzoylperoxid gelöst.

Aktivatorlösung

In einer Mischung aus 45 Gew.-Teilen Triethylenglycoldimethacrylat und 55 Gew.-Teilen Monomer aus 1) werden 2,15% N-Methyl-N-β-(methylcarbamoyloxy)-propyl-3,5-dimethylanilin gelöst.

Eine Mischung aus gleichen Teilen Katalysatorlösung und Aktivatorlösung härtet in 1 Minute aus.

Beispiel 8

Masse zum Füllen von Zahnhohlräumen

a) Redoxhärtendes System

Peroxidpaste

In einer Mischung aus 55 Gew.-Teilen Monomer aus 1) und 45 Gew.-Teilen Triethylenglycoldimethacrylat werden 2% Benzoylperoxid gelöst. 10 g silanisierte Glaskeramik werden mit 4 g dieser Lösung zu einer Paste verarbeitet.

Aminpaste

In einer Mischung von 55 Gew.-Teilen Monomer aus 1) und 45 Gew.-Teilen Triethylenglycoldimethacrylat werden 1,3% N-Methyl-N-β-(methylcarbamoyloxy)-propyl-3,5-dimethylanilin gelöst.

4 g dieser Lösung werden mit 10 g silanisierter Glaskeramik zu einer Paste verarbeitet. Werden gleiche Teile Aminpaste und Peroxidpaste miteinander gemischt, so härtet die Mischung in 2 Minuten aus. Die Pasten können mit Pigmenten eingefärbt werden und eignen sich zum Füllen von Zahnhohlräumen.

b) Lichthärtendes System

In einer Mischung von 55 Gew.-Teilchen Monomer aus 1) und 45 Gew.-Teilchen Triethylenglycoldimethacrylat werden 0,5% N,N-Diallyl-p-dimethylaminobenzolsulfonsäure-amid, 0,2% Campherchinon und 0,125% Benzildimethylketal gelöst. 10 g silanisierte Glaskeramik werden mit 4 g dieser Lösung zu einer Paste verarbeitet. Bestrahlt man diese Masse mit einer handelsüblichen Dentallampe (Translux, Fa. Kulzer), so ist nach 40 sec. eine Schicht von 7 mm durchgehärtet.

Die lichthärtende Paste wird gemäß DIN 13 922 zu einem Dentalkunststoff ausgehärtet, der eine Biegefestigkeit von 135 N/mm² und einen E-Modul von 12 458 N/mm² ergibt.

Die analog hergestellte Paste aus 60 Gew.-Teilen Monomer aus 2) und 40 Gew.-Teilen Triethylenglycoldimethacrylat ergibt eine Biegefestigkeit von 124 N/mm² und einen E-Modul von 11 107 N/mm².

Beispiel 9

Wallace-Härteprüfung von gehärteten Sealerlösungen

Die Urethan-(Meth)acrylate von Tricyclodecanen aus den Herstellungsbeispielen werden mit Triethylenglycoldimethacrylat auf eine praxisgerechte Viskosität eingestellt und mit 0,5 Gew.-% N,N-Diallyl-p-dimethylaminobenzolsulfonsäureamid, 0,2 Gew.-% Campherchinon und 0,125 Gew.-% Benzildimethylketal aktiviert. Die aktivierten Mischungen wurden mit einer handelsüblichen Dentallampe (Translux, Fa. Kulzer) zu festen Probestücken ausgehärtet, an denen die Härteprüfung nach der Wallace-Methode durchgeführt wurde.

Die Wallace-Methode dient zur Bestimmung der Eindruckhärte an Kunststoffen. Ein Vickers-Diamant wird unter einer Vorlast von 1 p auf die Oberfläche aufgebracht und anschließend 60 Sekunden lang mit einer Hauptlast von üblicherweise 100 p beansprucht. Als Maß für den Eindringwiderstand wird die Eindringtiefe des Diamanten in µm unter Hauptlast gemessen. Im Gegensatz zu den Vickers- oder Brinellhärtemessungen, bei denen die Prüfkraft auf die Dimensionen der bleibenden Deformation bezogen wird, erfaßt man mit der Wallace-Methode die elastische und die bleibende Verformung des Kunststoffs. Diese Methode ist zur Charakterisierung von Werkstoffen für Anwendungen auf dem Dentalgebiet besser geeignet als Härteprüfungen, die nur die bleibende Deformation erfassen. Je kleiner die Eindringtiefe H_w ist, um so härter ist das Material.

Tabelle 1

Wallace-Härten

Monomer	Monomer/TEGDMA*) [Gew.-Teile]	Wallace-Härte [µm]
Monomer aus 1	55/45	13,0
Monomer aus 2	60/40	11,9
Monomer aus 3	59,9/40,1	15,5
Monomer aus 6	47,5/52,5	12,5
Bis-GMA ¹⁾	62,0/38,0	23,0

*) TEGDMA = Triethylenglycoldimethacrylat

¹⁾ 2,2-Bis[4'-(3'-methacryloyloxy-2'-hydroxy-propoxy)phenyl]propan (Vergleichsbeispiel).

Beispiel 10

Herstellung von Kunststoffzähnen

60 Gew.-Teile einer Monomermischung, die aus 45 Gew.-% Triethylenglycoldimethacrylat und aus 55 Gew.-% des Urethan-Methacrylsäure-Derivates aus Beispiel 1 hergestellt wurde, werden mit 1 Gewichtsteil Dibenzoylperoxid und 40 Gew.-Teilen einer mit 5% 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan silanisierten hochdispersen Kieselsäure (BET-Oberfläche : 50 m²/g) vermischt.

Das aktivierte Gemisch wird in eine Zahnform eingespritzt und bei 130°C in 6 Minuten ausgehärtet. Die erhaltenen Kunststoffzähne zeigen eine besonders hohe Abrasionsfestigkeit.